

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61080163 A**(43) Date of publication of application: **23.04.86**(51) Int. Cl. **G03G 9/14**(21) Application number: **59202284**(22) Date of filing: **27.09.84**(71) Applicant: **FUJI XEROX CO LTD**(72) Inventor: **AOKI TAKAYOSHI
TAKEDA MASAYUKI**(54) **ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIER**

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance adhesion between a magnetic core material and a coating material and to improve electrostatic chargeability, resistance to surface stains, and mechanical strength by coating the core material with a specified polymer.

CONSTITUTION: The magnetic core material is coated with a coating material contg. a polymer of fluoroalkyl acrylate or methacrylate and a polymer of a positively electrifiable monomer, such as acrylate or methacrylate

or an N-contg. vinyl monomer. The coating of the magnetic core material with such a coating material permits adhesion between the core material and the coat, and mechanical strength to be both enhanced, and the use of it as a carrier permits charging speed to be enhanced, drop of the potential to be prevented in running, therefore, fogging at the early stage and stains inside the machine to be prevented, carrier surface stains due to a toner to be restrained, and thus, the life of a developer to be extended.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-80163

⑤Int.Cl.⁴

G 03 G 9/14

識別記号

庁内整理番号

7381-2H

⑬公開 昭和61年(1986)4月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 電子写真用キャリア

⑮特 願 昭59-202284

⑯出 願 昭59(1984)9月27日

⑰発 明 者 青 木 幸 義 足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内

⑱発 明 者 武 田 正 之 足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内

⑲出 願 人 富士ゼロックス株式会 東京都港区赤坂3丁目3番5号
社

⑳代 理 人 弁理士 中 村 稔 外3名

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は電子写真法、静電記録法において静電潜像の現像のために使用される磁気ブラシ現像用キャリアに関する。更に詳細には、磁性コア材と被覆樹脂層とからなる、帯電性耐表面汚染性、機械強度、コアと被覆層との密着性等において優れた、磁気ブラシ現像用キャリアを提供するものである。

従来技術

電子写真法においては、セレンをはじめとする光導電性物質を感光体として用い、種々の手段を用いて電氣的潜像を形成し、この潜像に磁気ブラシ現像法等を用いてトナーを付着させ、顕像化する方式が一般的に採用されている。

この現像工程において、トナーに適當量の正または負の電氣量を付与するためにキャリアと呼ばれる担体粒子が使用される。キャリアは一般にコートキャリアと非コートキャリアとに大別されるが、現像剤寿命等を考慮した場合には前者の方が

1. 発明の名称 電子写真用キャリア

2. 特許請求の範囲

(1) 芯物質上に、フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートの重合体と正に帯電可能なモノマーの重合体とを含有する被覆層を有することを特徴とする正帯電性電子写真用キャリア。

(2) 正に帯電可能なモノマーが、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、含窒素ビニルモノマーの少くとも一種であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の正帯電性電子写真用キャリア。

優れていることから、種々タイプのコートキャリアが開発され、かつ実用化されている。

コートキャリアに対して要求される特性は種々あるが、特に重要な特性として適当な帯電性、耐衝撃性、耐摩耗性、コアと被覆材料との良好な密着性、電荷分布の均一性等を挙げることができる。

上記諸要求特性を考慮すると、従来使用されてきたコートキャリアは依然として改善すべき問題を残しており、完全なものは今のところ知られていない。例えば、フッ素化ビニルポリマー類は耐表面汚染性において優れているが、負帯電性であり、コアとの密着性において問題があり、またアクリル系ポリマー類は機械的強度、コアとの密着性、正帯電性の点では満足できるものの、耐表面汚染性において問題があるとされている。いずれにしても、一長一短のある被覆材料の使用を余儀なくされているのが現状である。

発明の目的

このような現状に鑑みて、本発明者等は前記従来の諸欠点を改善すべく種々研究、検討した結果、

特定の被覆材を使用することが上記コートキャリアの諸要求特性の改良において有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

そこで、本発明の主な目的は電子写真法、静電記録法において静電潜像の現像のために使用される新規な磁気ブラシ現像用キャリアを提供することにある。

本発明の他の目的は帯電上昇速度が高く、耐表面汚染性が良好な為、ランニング時における帯電量の低下を起こすことがなく、その結果カブリの早期発生、機内汚染を生ずることがなく、更にコア材と被覆層との密着性に優れた磁気ブラシ現像用キャリアを提供することにある。

発明の構成

本発明の前記並びにその他の目的は、芯物質をフッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートの重合体と、正に帯電可能なモノマーの重合体とを被覆することにより達成することができる。

即ち、本発明は芯物質上に、フッ素化アルキル

アクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートの重合体と、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、含窒素ビニルモノマーの重合体の少なくとも一種の重合体とを被覆したことを特徴とする正帯電性キャリアに関する。

本発明におけるフッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートとしては、以下のものを使用することができる。

即ち、アクリル酸又はメタアクリル酸の、1, 1-ジヒドロパーフロロエチル、1, 1-ジヒドロパーフロロプロピル、1, 1-ジヒドロパーフロロヘキシル、1, 1-ジヒドロパーフロロオクチル、1, 1-ジヒドロパーフロロデシル、1, 1-ジヒドロパーフロラウリル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフロロブチル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフロロヘキシル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフロロオクチル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフロロデシル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフロラウリル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフロロステア

リル、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピル、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフロロブチル、1, 1, ω-トリヒドロパーフロロヘキシル、1, 1, ω-トリヒドロパーフロロオクチル、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフロロ-2-フロピル、3-パーフロロニル-2-アセチルプロピル、3-パーフロラウリル-2-アセチルプロピル、ルアミノエチル、N-パーフロロヘキシルスルホニル-N-ブチルアミノエチル、N-パーフロロオクチルスルホニル-N-メチルアミノエチル、N-パーフロロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル、N-パーフロロオクチルスルホニル-N-ブチルアミノエチル、N-パーフロロデシルスルホニル-N-メチルアミノエチル、N-パーフロロデシルスルホニル-N-エチルアミノエチル、N-パーフロロデシルスルホニル-N-ブチルアミノエチル、N-パーフロラウリルスルホニル-N-メチルアミノエチル、N-パーフロラウリルスルホニル-N-エチルアミノエチル、N-パーフロラウリルスルホニル-N-ブ

チルアミノエチル等各エステル化合物が挙げられる。

フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルアクリレートの重合体は、単独重合体（ホモポリマー）としての他、共重合体としてもよく、そのような共重合体成分としては以下のようなものを使用することができる。

即ち、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン、オクチルスチレンなどのアルキルスチレン、フロロスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ヨードスチレンなどのハロゲン化スチレン、更にニトロスチレン、アセチルスチレン、メトキシスチレンなどのスチレン系モノマー；アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸、 α -エチルクロトン酸、 α -エチルクロトン酸、イソクロトン酸、チグリン酸、ウンゲリカ酸などの付加

重合性不飽和脂肪族モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、ジヒドロムコン酸などの付加重合性不飽和脂肪族ジカルボン酸；前記付加重合性不飽和カルボン酸とアルコール、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコールなどのアルキルアルコール、これらアルキルアルコールを一部ハロゲン化したハロゲン化アルキルアルコール、メトキシエチルアルコール、エトキシエチルアルコール、エトキシエトキシエチルアルコール、エトキシプロピルアルコール、エトキシプロピルアルコールなどのアルコキシアルキルアルコール、ベキジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコールなどのアラキルアルコール、アリルアルコール、クロトニルアルコールなどのアルケニルア

ルコール等、とのエステル化物、特にアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル（メチルメタクリレートを除く）、フマル酸アルキルエステル、マレイン酸アルキルエステル等が好ましい例である；前記付加重合性不飽和カルボン酸より誘導されるアミドおよびニトリル；エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレンなどの脂肪族モノオレフィン；塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、1, 2-ジクロロエチレン、1, 2-ジブロモエチレン、1, 2-ジヨードエチレン、塩化イソプロペニル、臭化イソプロペニル、塩化アリル、臭化アリル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化脂肪族オレフィン；1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2, 4-ヘキサジエン、3-メチル-2, 4-ヘキサジエンなどの共役ジエン系脂肪族ジオレフィン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニル-6-メチルピリジン、2-ビニル-

5-メチルピリジン、4-ブテニルピリジン、4-ペンチルピリジン、N-ビニルピペリジン、4-ビニルピペリジン、4-ビニルピペリジン、N-ビニルジヒドロピリジン、N-ビニルピロール、2-ビニルピロール、N-ビニルピロリン、N-ビニルピロリジン、2-ビニルピロリジン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニルカルバゾール等の含窒素ビニル系モノマーを例示することができる。

フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートの重合体と併用する正に帯電可能なモノマーの重合体としては、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、含窒素ビニルモノマーの少くとも一種を用いて重合体上好適である。これらは互いに共重合して用いることも可能である。

アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステルの具体例としては、アクリル酸又はメタアクリル酸とアルコール、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルア

ルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコールなどのアルキルアルコール、これらアルキルアルコールを一部アルコキシ化した、メトキシエチルアルコール、エトキシエチルアルコール、エトキシプロピルアルコール、メトキシプロピルアルコールなどのアルコキシアルキルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコールなどのアラルキルアルコール、アリルアルコール、クロトニルアルコールなどのアルケニルアルコール等、とのエステル化物が挙げられる。

含窒素ビニルモノマーの具体例としては、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニル-6-メチルピリジン、2-ビニル-5-メチルピリジン、4-ブテニルピリジン、4-ベンチルピリジン、N-ビニルピペリジン、4-ビニル

ピペリジン、ビニルピペリジン、N-ビニルジヒドロピリジン、N-ビニルピロール、2-ビニルピロヒル、N-ビニルピロリン、N-ビニルピロリジン、2-ビニルピロリジン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニルカルバゾール等の含窒素ビニル系モノマーを例示することができる。

フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素アルキルメタアクリレートの重合体又は共重合体及びアクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、含窒素ビニルモノマーの少くとも一種の重合体と混合して各種重合物から成る他の被覆材料を用いることもできる。その具体例としては、上記の各種付加重合性モノマーの重合体（共重合体を含む）の他、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、シリコン樹脂、セルロース樹脂その他の縮重合樹脂を帯電性の許す範囲で、用いることができる。

本発明において使用する芯物質としては、ガラスビーズ、アルミ粉、鉄粉末、酸化鉄粉末、カル

ボニル鉄粉末、マグネタイト、ニッケルおよびフエライト等の粉末などを例示することができ、通常キャリアとして10～500μの粒径となるような大きさのものが使用される。

本発明のキャリア粒子は、前記のような磁性コア材料を前記の如き本発明に係る重合体で表面処理し、該コア材料表面上に化学結合あるいは吸着により該重合体の被覆層を形成することにより得ることができる。

コア材料の表面処理のためには、例えば前記の重合体2種以上の混合物を適当な溶媒に溶解し得られる溶液中にコア材料を浸漬し、しかる後に脱溶媒、乾燥、高温焼付けする方法、あるいはコア材料を流動化床中で浮遊させ、前記重合体溶液を噴霧塗布し、乾燥、高温焼付けする方法等を利用することができる。これら方法において、高温焼付け処理は必ずしも必要ではない。

前記重合体の被覆量は通常コア材料に対し0.05～3.0重量%であることが好ましい。

かくして得られる本発明のキャリアはトナーと

混合して静電潜像現像用の磁性ブラシ現像剤として使用される。

トナーとしては結着樹脂中に着色剤を分散させた、通常電子写真法で使用されているいかなる負帯電性トナーを使用することもでき、特に制限されない。

発明の効果

本発明の磁気ブラシ現像用キャリアによれば、磁性コア材を特定の重合体で被覆したことに基き以下のような種々の効果を達成することが可能となる。

まず、帯電上昇速度が高く、かつランニング時における帯電量の低下がないので、カブリの早期発生や機内汚染を生ずることがなく、またコア材と被覆との密着性が優れ（コート層の内部破壊に基く剝離がみられない）、機械的強度が高く、かつ低表面エネルギー材料被覆に基きトナーによる汚染が抑制されるのでキャリアの寿命ひいては現像剤の寿命を延長でき、更に溶液中への浸漬または溶液の噴霧塗布等あるいは必要に応じて加熱処

理するといった簡単な工程で製造することができる。

実施例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。しかしながら、本発明はこれら実施例により何等限定されるものではない。

実施例-1

N-パーフロロヘキシルスルホニル-N-ブチルアミノエチルアクリレート40重量部、スチレン20重量部、メチルメタアクリレート30重量部、ブチルアクリレート8重量部、メタアクリル酸2重量部からなる重合体2重量部と、メチルメタアクリレート85重量部、スチレン15重量部からなる重合体8重量部の二種の重合体を100重量部のトルエンに溶解し、この溶液を流動床コーティング装置を用いて平均粒径100 μ mの球状酸化鉄粉1500重量部にコートし、本発明に係るキャリアを得た。

実施例-2

N-パーフロロオクチルスルホニル-N-プロ

ピルアミンエタメタアクリレート60重量部、メチルメタアクリレート40重量部からなる重合体2重量部と、メチルメタアクリレート90重量部、フマル酸ジブチル7重量部、ビニルカルバゾール3重量部からなる重合体12重量部の二種の重合体を、実施例-1と全く同様な操作を用い本発明に係るキャリアをえた。

実施例-1および2で得られた各キャリア1000重量部と負帯電性トナー（スチレン-ブチルアクリレート共重合体、カーボンブラック、クロム錯塩染料電荷調節剤から成る）30重量部を各々混合し現像剤を調製した。これら現像剤を富士ゼロックス4370で連続複写試験をおこなったところ次の様な結果を得た。

寿命	10万枚以上	10万枚以上
キャリア表面のトナー粘着度	少	少
コート材の剥離	少	少
機内汚れ	○	○
10万枚の帯電量	15	18
最初の帯電量	15	12
	実施例-1	実施例-2

注) ① 帯電量はブローオフ測定器により測定。

② コート材の剥離、キャリア表面のトナー粘着度は走査型電顕観察による。

③ 寿命は原稿濃度1.0部分が0.7以下で白地部分が0.03以上の時をもって

寿命と判定。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.